

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Oktober 2002 (31.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/085781 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 3/38, 3/48,
3/50, 3/56, B01J 19/24, 8/06, 8/04, C01B 3/32

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: WÜNNING, Joachim, A. [DE/DE]; Berghalde
20, 71229 Leonberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/01285

(74) Anwalt: RÜGER, BARTHELT & ABEL; Webergasse 3,
73728 Esslingen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. April 2002 (09.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

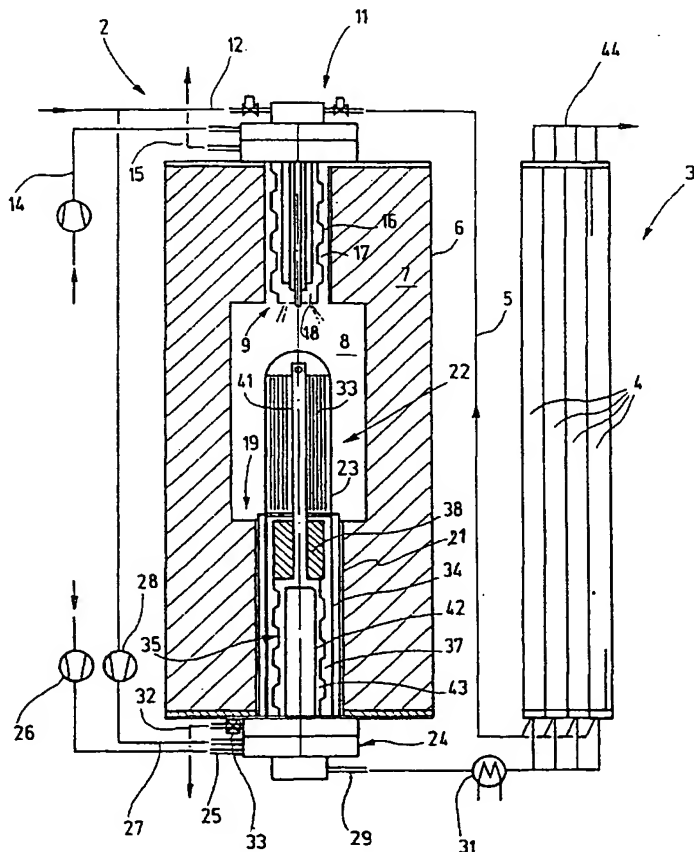
(30) Angaben zur Priorität:
101 19 083.2 19. April 2001 (19.04.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMPACT STEAM REFORMER

(54) Bezeichnung: KOMPAKT-DAMPF-REFORMER



(57) Abstract: The invention relates to a reformer (2), which enables rapid load changes of up to 100 % within a few seconds and which is intended to produce hydrogen by steam reformation from hydrocarbons. Said reformer has an evaporation cooler to cool the reformat and to generate steam. The evaporation cooler (34) is disposed in the reformer (2) at the end of its reaction vessel. It keeps the corresponding end of the tube cool and uses the waste heat of the reformat for the generation of steam. This enables rapid load change due to the fact that an increase in the introduction of water immediately causes an increase in reformat volume and, consequently, an increase in heat output.

(57) Zusammenfassung: Ein Reformier (2), der schnelle Laständerungen bis zu 100 % im Zeitraum von wenigen Sekunden ermöglicht und der Wasserstoff durch Dampfreformation aus Kohlenwasserstoffen herstellen soll, weist einen Verdampfungskühler zur Kühlung des Reformats und zur Dampferzeugung auf. Der Verdampfungskühler (34) ist in dem Reformier (2) an dem Ende seines Reaktionsgefäßes angeordnet. Er hält das entsprechende Rohrende kühl und nutzt die Reformatabwärme zur Dampferzeugung. Dies ermöglicht schnelle Lastwechsel, weil eine Erhöhung der Wassereinleitung sofort auch eine Erhöhung des Reformatanfalls und somit eine Erhöhung der Heizleistung zur Folge hat.

WO 02/085781 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Kompakt-Dampf-Reformer

Die Erfindung betrifft einen Reformer zur Herstellung von Wasserstoff mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1, sowie ein Verfahren zur Wasserstoffherstellung aus Wasser und Kohlenwasserstoffverbindungen.

Zur Wasserstofferzeugung sind Dampf und eine kohlenwasserstoffverbindung (C_xH_y , organische Verbindung, Kohlenwasserstoffgemisch) bei hoher Temperatur an einem Katalysator zur Reaktion zu bringen.

Aus der EP 0 848 989 A2 ist ein Gleich- oder Gegenstromreaktor bekannt, der ein monolithisches Element mit vielen

zueinander parallelen Kanälen enthält, die in zwei miteinander verschachtelte Gruppen eingeteilt sind. Eine Gruppe wird von den Reaktanden (Edukte) durchströmt, während die andere Gruppe von einem Brenngas-/Luftgemisch durchströmt wird.

Gehört Dampf zu den Reaktanden, ist dieser gesondert zu erzeugen.

Aus der US-PS 5,484,577 ist ein Reformer mit einer Brennkammer bekannt, die über einen Gasbrenner beheizt ist. In der Brennkammer ist ein im Wesentlichen zylindrisches Reaktionsgefäß angeordnet, dessen äußerer Mantel von der erzeugten Gasflamme und den heißen Verbrennungsgasen beheizt ist. In dem Reaktionsgefäß sind in einem äußeren Ringebereich Katalysatorpellets angeordnet. Das Reaktionsgasgemisch strömt durch die Katalysatorpellets und durch einen zylindrischen Rückleitungskanal zu dem Gasaustritt.

Die Reaktanden werden gas- bzw. dampfförmig zugeführt.

Dies gilt auch für den Reformer gemäß US-PS 5,811,065, der mehrere Reformer zu einer Reformerbatterie zusammenfasst.

In letzter Zeit werden für die Bereitstellung von Wasserstoff als Prozess- oder Schutzgas sowie zur Stromerzeugung mit Brennstoffzellen kleine Reformieranlagen benötigt, die eine Leistung von etwa 1 bis 200 Nm³/h Wasserstoff haben. Bei solchen Kompakt-Reformern wird auf verschiedene Weise versucht, den Wärmehaushalt zu optimieren.

Der Einsatz von Reformern zur Wasserstoffversorgung von Brennstoffzellen, insbesondere in Kleinkraftwerken im Bereich von 5 kW bis 20 kW, erfordert eine schnelle Anpassung der Wassererzeugung an Lastwechsel. Die Wasserstoffausbeute soll der von Großanlagen entsprechen. Bei Erdgas als Ausgangsgas sind

das etwa 2,5 bis 2,7 m³ Wasserstoff je m³ Erdgas. Dies entspricht einem Wirkungsgrad für die Energieumwandlung von 75 bis 80 % bezogen jeweils auf den unteren Heizwert.

Es ist Aufgabe der Erfindung, einen kompakten Reformer zu schaffen.

Der erfindungsgemäße Reformer erfüllt diese Forderung. Der Reformer erzeugt Wasserstoff aus Wasser und Methan oder anderen Kohlenwasserstoffen im dampfförmigen (gasförmigen) Zustand bei höherer Temperatur an einem Katalysator. Zur Wasserverdampfung ist ein Verdampfungskühler vorgesehen. Zugeführtes Wasser wird in dem Verdampfungskühler weitgehend mit der Wärme der ausströmenden Reaktionsprodukte (Reformat) verdampft.

Die Massenströme der Produkte und der Edukte sind zwangsläufig gleich. Jede Änderung der Verdampfungsleistung bei Laständerung geht mit einer entsprechenden Änderung des Reformatmassenstroms einher - entsprechend ändert sich der Leistungseintrag in den Verdampfungskühler. Alle Stoffströme in das Reaktionsgefäß hinein und aus diesem heraus sind immer zeitsynchron, wodurch eine lastgeführte Verdampfung möglich wird. Die thermische Trägheit des Reaktionsgefäßes und die Ansprechzeit für die Brenner zur Änderung der Heizleistung wirkt nicht hemmend auf die Laständerungsgeschwindigkeit. Im Gegenteil, bei einem Lastsprung wirkt die Wärmeträgheit des Reaktionsgefäßes als Wärmepuffer und macht eine besonders schnelle Laständerung gerade erst möglich. Laständerungen von 100% sind in wenigen Sekunden durchführbar.

Die Verdampfung des Wassers und gegebenenfalls des Brennstoffs erfolgt am Eingang des Reformers im Wesentlichen durch das abzukühlende Reformat. Nur ein Bruchteil der erforderlichen Wärme wird bei Bedarf dem Abgas des Brenners entnom-

men, wodurch die Verdampfertemperatur geregelt werden kann.

Der Verdampfungskühler ist vorzugsweise als Spaltverdampfer ausgebildet, bei dem der Eingangskanal und der Ausgangskanal als schraubenförmige Spaltkanäle ausgebildet sind. Der Eingangskanal wird vorzugsweise zwischen der Innenwandfläche des Reaktionsgefäßes und einen Einsatzkörper ausgebildet. Der Ausgangskanal führt vorzugsweise an der Innenwandfläche des Einsatzkörper entlang. Die Zuführung von Wasser und Brennstoff erfolgt vorzugsweise über Kapillaren in den gemeinsamen Eingangskanal. Es erfolgt somit die Verdampfung eines Wasser-/Brennstoff-Gemischs. Der Brennstoff kann gasförmig oder flüssig sein. Auftretende Zerstäubereffekte unterstützen die Verdampfung.

Das Reaktionsgefäß ist vorzugsweise so ausgebildet, dass es auch bei hohen Temperaturen (z.B. bis 1000°C) hohen Drücken (z.B. 10 oder 20 bar) widersteht. Dazu ist es vorzugsweise als zylindrisches Druckgefäß ausgebildet. Es ermöglicht die Abgabe von Wasserstoff unter Druck zur Durchführung einer Gasreinigung z.B. mit einem Membranverfahren - eine Nachverdichtung kann entfallen. Aufgrund des geringeren Volumens der Edukte ist das Verdichten auf der Zuführseite des Reformers mit wesentlich weniger Verdichterenergie (Faktor 5) zu erreichen, als bei Nachverdichtung hinter dem Reformers.

Der Verdampfer wird hauptsächlich durch das Reformat beheizt. Zusätzlich kann eine Abgasbeheizung durch die Wandung des Reaktionsgefäßes erfolgen. Dadurch wird es möglich, die Verdampfertemperatur genau zu regulieren. Es werden vorzugsweise über 90 % der Verdampferleistung aus der Wärmeenergie des Reformats bestritten. Nur ein Teil der Verdampfungswärme wird durch Wärmeleitung des Reaktionsgefäßes und durch einen Abgasteilstrom ergänzt. Dadurch kann der Verdampfungskühler auch beim Start der Anlage oder im Leerlauf auf der gewünsch-

ten Temperatur gehalten werden. Dazu kann in einem entsprechenden Abgasteilstromkanal, der beispielsweise an der Außenfläche des Reaktionsgefäßes entlangführt, eine Reguliereinrichtung (Temperaturregler) vorgesehen sein. Der Wirkungsgrad der Energieumwandlung liegt bei bis zu 80 % oder mehr.

Der Wärmetauscher ist vorzugsweise in dem Druckgefäß angeordnet, so dass in dem Eingangskanal und dem Ausgangskanal nahezu gleiche Drücke herrschen. Der Wärmetauscher ist somit kräftefrei.

Der Brenner zur Beheizung des Reaktionsgefäßes ist vorzugsweise ein die Abgaswärme ausnutzender Brenner, beispielsweise ein Rekuperatorbrenner oder ein Regeneratorbrenner. Der Brenner kann anhand der Brennraumtemperatur geregelt werden. Eine Anpassung an den jeweiligen Wärmebedarf des Reformers ergibt sich somit automatisch. Temporäre Unterschiede zwischen Wärmebedarf und Wärmelieferung werden durch die in dem Reformers gespeicherte Wärme ausgeglichen.

Der Brennraum kann für die flammenlose Oxidation eingerichtet sein. Dazu werden kleinräumige Wirbel und Zirkulationen vermieden, die zur Ausbildung und Haltung von Flammen dienen könnten. Es ergibt sich damit ein NO_x -armer und verschleißarmer Betrieb. Außerdem sind Schwankungen des Heizwerts des Brenngases unkritisch.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform sind ein oder mehrere Reaktionsgefäße sowie ein oder mehrere Brenner konzentrisch zueinander angeordnet. Beispielsweise ist ein zentral angeordneter Brenner von mehreren Reaktionsgefäßen umgeben. Umgekehrt kann auch ein Reaktionsgefäß von mehreren Brennern umgeben sein oder diese in einer Ausnehmung aufnehmen. In beiden Fällen sind das oder die Reaktionsgefäße sowie der oder die Brenner von einer Seite her in einen vorzugsweise zylind-

rischen Raum des Gehäuses eingeführt. Dies ergibt eine kompakte Ausbildung der gesamten Einrichtung und gestattet eine vereinfachte Regelung. Beispielsweise kann auf eine Regelung der Abgasteilströme zur Anpassung an unterschiedliche Lastfälle verzichtet werden. Weiter lassen sich Wärmeverluste reduzieren.

Das Reaktionsgefäß kann aus Keramik ausgebildet sein, was die Verschleißfestigkeit gegen Korrosion bei hohen Temperaturen noch wesentlich erhöht. Bei einer bevorzugten Ausführungsform weist es einen in dem Brennraum ragenden schlankeren Teil auf, in dem der eigentliche Reformingprozess zwischen 700 und 1200°C stattfindet. Bedarfsweise kann es einen Abschnitt mit größerem Durchmesser aufweisen, der Platz für Katalysatoren für den Pre-Reformingprozess (300 bis 500°C) zur Aufspaltung von langkettigen C_xH_y in CH_4 schafft und den Verdampfungskühler aufnimmt. Dieser ist vorzugsweise ringförmig ausgebildet. Sein Innenraum, der bei einer Temperatur zwischen 200 und 400°C liegt, können ein Katalysator zur Durchführung einer Shiftreaktion oder ein ausgangsseitiger Membranfilter zur Zurückhaltung von Kohlenmonoxid angeordnet sein.

Der Verdampfungskühler gestattet eine schnelle und bedarfsgerechte Verdampfung des Wassers und gegebenenfalls des Brennstoffs. Solange Wasser flüssig ist hält es den Verdampfer unterhalb seiner druckabhängigen Siedetemperatur von 100 bis 180°C. Dies ermöglicht andererseits eine schockartige Abkühlung des Reformats (Quenchcooling). Dadurch wird Rußbildung, die an Flächen mit Temperaturen zwischen 400 und 600°C auftritt, konsequent vermieden.

Weitere Einzelheiten vorteilhafter Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der Zeichnung und der nachfolgenden Beschreibung.

In der Zeichnung sind Ausführungsbeispiele der Erfindung veranschaulicht. Es zeigen:

- Figur 1 ein Reformersystem mit Reformer in schematischer, längs geschnittener Darstellung,
- Figur 2 eine abgewandelte Ausführungsform des Reformers nach Figur 1,
- Figur 3 eine abgewandelte Ausführungsform eines Reformers mit Beheizung durch Regenerativbrenner in schematischer Darstellung,
- Figur 4 einen Reformer mit Keramik-Reformer-Rohr und Shiftreaktor,
- Figur 5 einen Reformer mit Keramik-Reformer-Rohr und Trennmembrankörper in schematischer und teilweise geschnittener Darstellung,
- Figur 6 eine abgewandelte Ausführungsform eines Reformers in längsgeschnittener, schematischer Darstellung,
- Figur 7 den Reformer nach Figur 6 in quergeschnittener Darstellung,
- Figur 8 eine weitere Ausführungsform des Reformers in längsgeschnittener, schematischer Darstellung und
- Figur 9 den Reformer nach Figur 8 in quergeschnittener, schematischer Darstellung.

Figur 1 zeigt eine Reforming-Anlage 1 mit Reformer 2 zur Erzeugung von Wasserstoff aus Brennstoff und Wasser. Dem Reformer 2 ist eine PSA 3 (Pressure Swing Adsorption, d.h. Druckwechseladsorptionsanlage) zur Abscheidung von CO nachgeschaltet. Die PSA 3 weist mehrere Adsorptionssäulen 4 auf, die periodisch von dem Reformat durchströmt und rückgespült werden. Restgase werden über eine Leitung 5 dem Reformer 2 zugeführt.

Der Reformer 2 weist ein z.B. zylindrisches Gehäuse 6 mit einem Wärme-Isoliermantel 7 auf. Dieser umschließt einen z.B. zylindrischen Heiz- oder Brennraum 8, an dessen Stirnseite 9 ein Brenner 11 angeordnet ist. Der Brenner 11 ist an die Leitung 5 sowie eine Brennstoffleitung 12 angeschlossen. Über eine Leitung 14 wird dem Brenner 11 Luft zugeführt. Abgase verlassen den Brenner 11 über eine Abgasleitung 15. Der Brenner 11 weist einen Rekuperator 16 auf, der außen einen ringförmigen Abgaskanal 17 und innen einen Luftzuführungskanal 18 begrenzt. Der Rekuperator 16 dient der Ausnutzung der Abgaswärme. Sie wird auf die zuströmende Luft und gegebenenfalls auf den Brennstoff übertragen.

An der dem Brenner 11 gegenüber liegenden (unteren) Stirnseite 19 des Brennraums 8 weist der Isoliermantel 7 einen zylindrischen Durchgang 21 auf, in dem coaxial zu dem Brenner 11 ein chemischer Reaktor 22 angeordnet ist, der in den Brennraum 8 ragt. Der Reaktor 22 weist als Reaktionsgefäß ein endseitig geschlossenes Rohr 23 z.B. aus hitzebeständigem Stahl oder einem anderen geeigneten Metall auf, dessen geschlossenes Ende zu dem Brenner 11 weist. Der Brenner 11 kann davon abweichend an jeder beliebigen, geeigneten Stelle des Brennraums 8 angeordnet werden.

Das Rohr 23 ist an seinem offenen Ende an einem Kopf 24 gefasst, über den die Edukte zugeführt und die Produkte abge-

führt werden. Dazu dienen eine Leitung 25, die über eine Wasserpumpe 26 mit Wasser des gewünschten Drucks (z.B. 10 bar) und der gewünschten Menge beaufschlagt wird, sowie eine Leitung 27 für Brennstoff. Diese ist mit der Brennstoffleitung 12 verbunden, wobei eine Brennstoffpumpe 28 dazu dient, Brennstoff in der gewünschten Menge und mit dem gewünschten Druck (10 bar) in den Reaktor 22 zu fördern. An dem Kopf 24 ist eine Reformatleitung 29 vorgesehen, die über einen Reformatkühler 31 zu der PSA 3 führt. Außerdem ist an dem Kopf 24 eine Abgasleitung 32 mit einem Regulierventil 33 vorgesehen (z.B. ein Thermostatventil) über die bedarfsweise Abgas aus dem Brennraum 8 über einen ringspaltförmigen Kanal 34 an dem Rohr 23 entlang nach außen geführt werden kann.

In dem Rohr 23 ist unmittelbar im Anschluss an den Kopf 24 ein als Verdampfer dienender Verdampfungskühler 35 angeordnet. Zu diesem gehört ein rohrförmiger, an seiner Außenseite mit ein oder mehreren flachen Gewindegängen, versehener Rohrkörper 36, dessen Außenseite mit der Innenwandung des Rohrs 23 einen Eingangskanal 37 begrenzt. Dieser führt die Edukte in einen spaltförmigen, schraubenförmigen Kanal und dann an der äußeren Mantelfläche eines ringförmigen Wärmeisolationselement 38 vorbei in den Reaktionsraum des Reaktors 22, in dem ein Katalysator 39 angeordnet ist. Der Katalysator 39 füllt den Reaktionsraum nahezu vollständig aus. Er weist einen zentralen Kanal auf, durch den ein Sammelrohr 41 zu dem Verdampfungskühler 35 zurückführt. Es ist an seinem dem Katalysator 39 durchragenden Ende mit Gaseintrittsöffnungen versehen und ist ansonsten geschlossen. Es mündet in den Innenraum des Verdampfungskühlers 35, in dem ein Einsatzkörper 42 angeordnet ist. Dessen etwa zylindrische Mantelfläche begrenzt mit der Innenwandung des Verdampfungskühlers 35 einen spaltförmigen und vorzugsweise schraubenförmig gewundenen Ausgangskanal 43, der zu der Reformatleitung 29 führt.

Die insoweit beschriebene Reforming-Anlage 1 eignet sich insbesondere für die Wasserstofferzeugung im Bereich von 1 bis 200m³/h. Sie arbeitet wie folgt:

In Betrieb wird der Brennraum 8 durch den Brenner 11 auf einer Temperatur von 800°C bis 1200°C gehalten. Die über den Abgaskanal 17 ausströmenden Abgase erwärmen die über den Luftzuführungskanal 18 im Gegenstrom einströmende Verbrennungsluft auf bis zu 800°C, wodurch die Abgaswärme genutzt wird. In dem Brennraum kann sich eine Flamme ausbilden. Bei entsprechender Vermeidung kleinräumiger Wirbel, kann auch eine flammenlose Oxidation erreicht werden.

Das in den Brennraum 8 ragende Ende des Rohrs 23 und der Katalysator 39 werden somit auf eine Temperatur zwischen 700°C und 1200°C erhitzt. Das durchströmende Gemisch aus Wasser (H₂O) und Brennstoff (CH₄ oder C_xH_y) reagiert hier vorwiegend zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserdampf. Außerdem können Reste des Brennstoffs in dem Reformat enthalten sein, das nun durch das Sammelrohr 41 durch eine zentrale Öffnung des Wärmeisolationselements 38 hindurch zu dem Verdampfungskühler 35 geführt wird. Hier kommt das Reformat im Wesentlichen noch ungekühlt, d.h. mit der gleichen Temperatur an, mit der es den Katalysator 39 verlassen hat (deutlich über 600°C). Es tritt mit dieser Temperatur in den Ausgangskanal 43 ein. Weil der Verdampfungskühler 35 durch das im Gegenstrom durch den Eingangskanal 37 einströmende flüssige Wasser (das bei 10 bar erst bei 180°C siedet) im Ganzen auf einer Temperatur von kaum mehr als 200°C gehalten wird, erfährt das in den Ausgangskanal 43 eintretende Reformat eine Schockkühlung (Quenchcooling). Es durchläuft den Temperaturbereich von 500 bis 600°C sehr schnell, so dass nahezu keine Rußbildung durch Zerfall von CO auftritt. Sein Wärmeinhalt wird zur Gegenstrom-Wasserverdampfung genutzt. Das abgekühlte Reformat verlässt den Reaktor 22 über die Reformatleitung, wird in dem Reformat-

kühler 31 zur Wasserabscheidung nochmals etwas gekühlt und tritt mit dem Reaktordruck von etwa 10 bar in die jeweils aktiv geschalteten Adsorptionssäulen 4 ein. Ist eine solche Säule mit dem verbleibenden Kohlenmonoxid gesättigt, wird sie rückgespült. Das CO wird auf diese Weise über die Leitung 5 zu dem Brenner 11 geführt. Dieser Vorgang ist als Druckwechselabsorption bekannt. Über eine Ausgangsleitung 44 verlässt gereinigter Wasserstoff die Reforming-Anlage 1.

Sprunghafte Änderungen des Wasserstoffbedarfs erfordern eine sprunghafte Änderung der Förderung der Wasserpumpe 26 und der Brennstoffpumpe 28. Dadurch wird der Laständerung folgend der Massenstrom sowohl in dem Eingangskanal 37 als auch in dem Ausgangskanal 43 geändert. Durch die Änderung des Durchsatzes in dem Ausgangskanal 43 ist sofort die Verdampferleistung in dem Eingangskanal 37 angepasst. Die Dampferzeugung spricht somit unverzüglich auf den geänderten Dampfbedarf an. Die Regelung des Brenners 11 kann dagegen deutlich träger ausfallen, ohne die Leistungsfähigkeit der Reforming-Anlage 1 zu beeinträchtigen. Es genügt, wenn der Brenner 11 so geregelt wird, dass der Brennraum 8 auf einer ausreichend hohen (konstanten) Temperatur gehalten wird.

Das Wasser (und gegebenenfalls flüssiger Brennstoff) wird in dem Eingangskanal 37 im Gegenstrom zu dem ausfließenden Reformat verdampft. Das kalte Wasser im Eingangskanal kühlt unmittelbar auch das Rohr 23 und vermeidet somit Wärmeleitungsverluste. Der Wärmeinhalt des Reformats deckt den überwiegenden Teil des für die Wasserverdampfung erforderlichen Wärmestroms.

Z.B. ist die Bilanz wie folgt:

| | |
|--|-------------------|
| 1 Nm ³ /h CH ₄ ; 20 → 200°C: | - 0,088 kW |
| <u>1,6 kg/h H₂O; 20 → 200°C (inkl. Verdampfen):</u> | <u>- 1,237 kW</u> |
| | - 1,325 kW |
| 5 Nm ³ /h Reformat, 900 → -300°C | + 1,237 kW |

Der Fehlbetrag von 0,088 kW (~7%) wird zum Teil ausgeglichen durch die Wärmeleitung im Reformerrohr und durch einen geringen Abgasteilstrom aus der Heizkammer.

Der Abgasteilstrom wird beispielsweise durch ein Thermostatventil in der Abgasleitung 32 reguliert. Der Abgasteilstrom hat insbesondere für das Anfahren der Reforming-Anlage 1 Bedeutung. Beim Starten liefert er die nötige Verdampfungsenergie für das Wasser solange bis ein ausreichender Reformatstrom vorliegt. Danach verlässt das Abgas den Brennraum 8 vorwiegend durch den Abgaskanal 17.

In Figur 2 ist eine abgewandelte Ausführungsform der Erfindung veranschaulicht. Soweit Übereinstimmung mit der vorbeschriebenen Reforming-Anlage 1 besteht, wird unter Zugrundelegung gleicher Bezugszeichen auf die vorstehende Beschreibung verwiesen. Der in Figur 2 veranschaulichte Reformer 2a weist einen vergrößerten Brennraum 8 auf, in den mehrere beispielsweise auf einem zu dem Brenner 11 konzentrischen Kreis angeordnete Reaktoren 22 ragen. Jeder Reaktor 22 hat seinen eigenen Verdampfer - er ist insoweit eine Kompletteinheit. Diese arbeiten wie vorstehend beschrieben. Die Reforming-Anlage 1 ist modular aufgebaut. Die Zusammenfassung mehrerer Reaktoren 22 zu einer Reaktorenbatterie eröffnet die Möglichkeit der Abdeckung eines weiten Leistungsspektrums unter Verwendung einheitlicher Reaktoren 22 durch entsprechende Anpassung von deren Anzahl (Baukastenprinzip). Die Brennraumgestaltung er-

möglichst, wie in Figur 2 durch Pfeile 46 angedeutet ist, die Ausbildung einer großräumigen Rezirkulation, so dass die Wärmeerzeugung durch flammenlose Oxidation möglich wird.

Wie Figur 3 weiter veranschaulicht, kann der Brenner 11 alternativ als Regenerativ-Brenner ausgelegt sein. Bei ansonsten identischer Ausbildung weist dieser Reformer 2b, zwei Regeneratoren 47, 48 auf, die abwechselnd und im Gegentakt von Abgas und Luft durchströmt werden. Die Steuerung übernimmt ein Abgas-Luft-Umschaltventil 49. Der Brennstoff wird beim Startbetrieb über Brennstoffleitungen 12 zugeführt, die durch die Regeneratoren 47, 48 führen. Das Restgas wird über die Leitung 5 direkt in den Brennraum 8 gegeben und oxidiert flammenlos. Der Reformer 2b gestattet eine besonders gute Ausnutzung der Brennstoffenergie.

Weiter ist es möglich, anstelle des Rohrs 23 ein z.B. zylindrisches keramisches Reformerrohr vorzusehen. Es kann auch die Form des Reformerrohrs 51 haben (siehe Reformer 2c in Figur 4 mit Metall- oder Keramikrohr). Der Vorzug der Keramik liegt in einer hohen Verschleißfestigkeit bei hoher Temperatur. Wie Figur 4 veranschaulicht, kann ein oberer, den Katalysator 39 enthaltender Abschnitt einen geringeren Durchmesser aufweisen als das übrige Reformerrohr 51. Der direkten Beheizung ist nur der schlankere Abschnitt ausgesetzt. In einem kegelförmigen Übergangsbereich des Reformerrohrs 51 ist ein Strahlungsschirm 52 angeordnet, um eine unkontrollierte Beheizung des übrigen Teils zu vermeiden. Der Strahlungsschirm 52 ist ein wärmeisolierender Ring, der mit dem Reformerrohr 51 einen Spaltkanal einschließt. Dieser geht in den ringspaltförmigen Kanal 34 über, der zu dem Thermostatregler 33 führt.

In dem erweiterten Abschnitt des Reformerrohrs 51 kann unmittelbar oberhalb des Verdampfungskühlers 35 ein Pre-Reforming-Katalysator 54 angeordnet sein, der zur Aufspaltung

von längerkettigen Kohlenwasserstoffen im Temperaturbereich von 300°C bis 500°C zu Methan dienen kann. Damit eignet sich der Reformer 2c insbesondere für flüssige Kohlenwasserstoffe, die über einen Kapillarkanal (Leitung 27) zugeführt werden. Ebenso wird, wie bei allen Ausführungsformen, Wasser (Leitung 25) über einen Kapillarkanal in den gemeinsamen Eingangskanal 37 eingedüst, um mit dem Brennstoff gemeinsam verdampft zu werden.

Der Reformer 2c enthält zusätzlich einen Shift-Katalysator 55, der zur Nachoxidation von Kohlenmonoxid mit Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff dient. Der Shift-Katalysator 55 ist in einem von dem Einsatzkörper 42 umschlossenen Innenraum 56 angeordnet. Dieser ist unmittelbar mit dem Ausgangskanal 43 verbunden. Der Shift-Katalysator ist einer Hülse und einem Lochboden 57 so aufgenommen, dass er von dem Reformat zwangsdurchströmt wird.

Das Reformerrohr 51 ist an dem Kopf 24 mit einem Ringflansch gehalten. Dieser steht in Folge der Kühlung durch das zuströmende Wasser relativ kühl. Es können elastische Dichtungen verwendet werden.

Anstelle des Shift-Katalysators 55 kann, wie Figur 5 veranschaulicht, bei einem entsprechenden Reformer 2d, eine auf einem Stützrohr 58 oder mehreren Stützrohren gehaltene Trennmembran 59 (Palladium-Silber) vorgesehen sein. Diese kann zur Abtrennung von CO dienen und findet hier die geeignete Temperatur vor. Restgas wird durch einen gesonderten Restgaskanal 60 aus dem Innenraum 55 ausgeleitet und beispielsweise dem Brenner 11 wieder zugeführt. Der Restgaskanal ist an dem Fuß der Trennmembran 59 angeordnet. Zur Abschirmung des Restgaskanals 60 zuströmendem Reformat ist eine Rohrhülse 61 vorgesehen, die wie die Trennmembran 59 von dem Boden des Kopfs 24 aufragt und mit der Trennmembran 59 einen Ringspalt festlegt.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist in Figur 6 und 7 veranschaulicht. Die im Zusammenhang mit Figur 1 gegebene Beschreibung gilt unter Zugrundelegung gleicher Bezugszeichen entsprechend. Jedoch unterscheidet sich der Reformer 2 nach Figur 6 von dem Reformer nach Figur 1 wie folgt:

Der Isoliermantel 7 weist lediglich an der Stirnseite 19 des Brennraums 8 den Durchgang 21 auf, durch den sowohl der Reaktor 22 als auch Brenner 11a bis 11h (Figur 7), die eine Brennergruppe 111 bilden, in den Innenraum des Isoliermantels 7 ragen. Der Reaktor 22 ist als doppelwandiges, becherförmiges Gefäß mit einer Außenwand 22a und einer Innenwand 22b ausgebildet, die konzentrisch zueinander angeordnet sind. Der zwischen beiden becherförmigen Wänden 22a, 22b ausgebildete Zwischenraum bildet den Reaktorinnenraum. Dieser ist durch eine rohrförmige Wand 141, die konzentrisch zwischen der Außenwand 22a und der Innenwand 22b sitzt und sich nahezu über die gesamte zylindrische Länge des Reaktors 22 erstreckt, in einen ringförmigen Zuströmkanal (innen) und einen ringförmigen Ausströmkanal (außen) unterteilt. Zwischen der Innenwand 22b und der Wand 141 sitzt der Katalysator 39. Die Wand 141 bildet eine Wärmetauscherwand, an der die Produkte und die Edukte im Gegenstrom Wärme austauschen.

Die Außenwand 22a und die Innenwand 22b sowie die Wand 141 sind an Halteringen 101, 102, 103 befestigt, die axial übereinander gestapelt, aneinander anliegen. Jeder Haltering 101, 102, 103 ist mit einer Ringnut 104, 105, 106 versehen, die als Fluidkanal dient und über einen Spalt mit dem jeweils angeschlossenen Innenvolumen kommuniziert. Dazu ist der jeweilige Haltering 101, 102, 103 außen in Axialrichtung gemessen höher als innen. Die Reformatleitung 29 führt in die Ringnut 104. Die Leitung 25 führt in die Ringnut 105 und die Abgasleitung 32 führt in die Ringnut 106. Letztere kommuniziert mit dem von der becherförmigen Innenwand 22b umschlossenen Innen-

raum. Dieser bildet zugleich den Brennraum 8, in dem die Brenner 11a bis 11h konzentrisch zu einer Längsmittelachse A angeordnet sind. In dem Brennraum 8 ist ein Leitrohr 107 angeordnet, dessen Durchmesser geringer ist als der Kreis auf dem die Brenner 11a bis 11h angeordnet sind. Es erzwingt eine großräumige Rezirkulationsströmung in dem Brennraum 8 zu Ermöglichung einer flammenlosen Oxidation.

Die Brenner 11a bis 11h sind untereinander gleich ausgebildet. Sie weisen jeweils ein sich zur Mündung hin verjüngendes, endseitig an einem Haltering 108 gehaltenes Rekuperatorrohr 109 auf, dessen innerer Kanal über eine Ringnut 110 an die Leitung 14 zur Luftzuführung angeschlossen ist und das den Wärmeaustausch zwischen Abgasen und Frischluft im Gegenstrom bewirkt. Jedes Rekuperatorrohr 109 umschließt innen ein Brennstoffzuführungsrohr 112. Dieses ist in einem Haltering 114 gefasst, der mit den anderen Halteringen 101, 102, 103, 108 einen Stapel bildet. Dieser ist nach außen hin mit einer relativ dicken Isolierscheibe 115 abgedeckt. Durch die Isolierscheibe 115 und den aus Halteringen gebildeten Stapel hindurch erstrecken sich ein Temperatursensor 116 und ein Zündbrenner 117 in den Brennraum 8.

Die Besonderheit dieser Ausführungsform liegt darin, dass die Brennkammer 8 von dem Reaktor 22 umschlossen ist. Ein von dem Isoliermantel 7 umschlossener Innenraum 8a umschließt seinerseits den Reaktor 22, wobei seine Wandung jedoch keinen direkten Kontakt mit den heißen Verbrennungsgasen hat. Das wärmeisolierende Gehäuse kann somit kostengünstig aufgebaut werden. Es zeigt sich, dass diese Ausführungsform insbesondere bei sehr kleiner Reformierleistung von beispielsweise weniger als $1 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{h}$ vorteilhaft ist. Versuche haben gezeigt, dass bei dieser Anordnung die Regelung der Abgasteilströme zur Ergänzung der Verdampferleistung (siehe Figur 1, Regulierventil 33) entfallen kann.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reformers 2 ist in den Figuren 8 und 9 veranschaulicht. Während der Reformer nach Figur 6 eine Innenbeheizung aufweist, ist der Reformer nach Figur 8 mit Außenbeheizung versehen. Der ähnlich wie nach Figur 1 aufgebaute Reaktor 22 wird, wie insbesondere Figur 9 veranschaulicht, von Brennern 11a bis 11h umgeben. Diese sind prinzipiell wie gemäß Figur 6 aufgebaut. Ihre Rekuoperatorrohre 16 enden in einer Düse zur Erzeugung einer großräumigen Rezirkulationsströmung. Um diese in den Brennraum 8 entsprechend zu führen, ist in diesem konzentrisch zu dem Reaktor 22 ein Leitrohr 118 angeordnet. Im Übrigen wird unter Zugrundelegung gleicher Bezugszeichen auf die vorstehenden jeweiligen Beschreibungsteile verwiesen. Der Zündbrenner 117 ist seitlich an einem radialen Durchbruch des Isoliermantels 7 angeordnet und mündet somit radial in den Brennraum 8.

Auch diese Ausführungsform des Reformers 2 ist kompakt und eignet sich insbesondere für kleine Leistungen. Auf eine Regulierung eines Abgasteilstroms, der die Verdampferleistung ergänzt, kann verzichtet werden.

Ein Reformer 2, der schnelle Laständerungen bis zu 100 % im Zeitraum von wenigen Sekunden ermöglicht und der Wasserstoff durch Dampfreformation aus Kohlenwasserstoffen herstellen soll, weist einen Verdampfungskühler zur Kühlung des Reformats und zur Dampferzeugung auf. Der Verdampfungskühler 34 ist in dem Reformer 2 an dem Ende seines Reaktionsgefäßes angeordnet. Er hält das entsprechende Rohrende kühl und nutzt die Reformatabwärme zur Dampferzeugung. Auch sind schnelle Lastwechsel möglich, weil eine Erhöhung der Wassereinleitung sofort auch eine Erhöhung des Reformatanfalls und somit eine Erhöhung der Heizleistung zur Folge hat.

Patentansprüche:

1. Reformer (2) zur Herstellung von Wasserstoff aus einer Kohlenwasserstoffverbindung und Wasser;

mit einem wärmeisolierten Heizraum (8), dem wenigstens eine Wärmequelle zugeordnet ist,

mit wenigstens einem Reaktionsgefäß (23), das sich in den Heizraum (8) hinein erstreckt und in das wenigstens einen Eingangskanal (37) hineinführt und aus dem wenigstens ein Ausgangskanal (43) herausführt,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Eingangskanal (37) und der Ausgangskanal (43) durch einen Verdampfer (35) führen.

2. Reformer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Eingangskanal (37) als gewindeförmiger Spaltkanal ausgebildet ist und dass der Ausgangskanal (43) als gewindeförmiger Spaltkanal ausgebildet ist.
3. Reformer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Eingangskanal (37) zwischen der Innenwandung des Reaktionsgefäßes (23) und einem Verdampferkörper (35) ausgebildet ist.
4. Reformer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgefäß (23) ein Druckgefäß ist.
5. Reformer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Verdampfer (35) in dem Reaktionsgefäß (23) angeordnet ist.

6. Reformer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Verdampfer (35) durch einen regulierten Abgasteilstrom beheizt ist.
7. Reformer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Brenner (11) ein Rekuperatorbrenner oder ein Regeneratorbrenner ist.
8. Reformer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgefäß (51) aus Keramik ausgebildet ist.
9. Reformer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Verdampfer (35) und einem Reforming-Katalysator (39) ein Pre-Reforming-Katalysator (54) zur Aufspaltung von höheren Kohlenwasserstoffen ist.
10. Reformer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass an dem Verdampfer (35) ausgangsseitig eine Wasserstoff-Trennmembran (59) angeordnet ist.
11. Reformer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Brenner (11) und Reaktionsgefäß (23) zueinander konzentrisch angeordnet sind.
12. Reformer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Brenner (11) und Reaktionsgefäß (23) durch eine gemeinsame Öffnung in den Heizraum (8) hineinragen.
13. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff in einem Dampf-Reforming-Prozess aus Wasser und einer Kohlenwasserstoffverbindung, bei dem Wasser unter Ausnutzung der in dem erzeugten Reformat enthaltenen Wärme verdampft wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser und die Kohlenwasserstoffverbindung als ge-

meinsamer Stoffstrom verdampft werden.

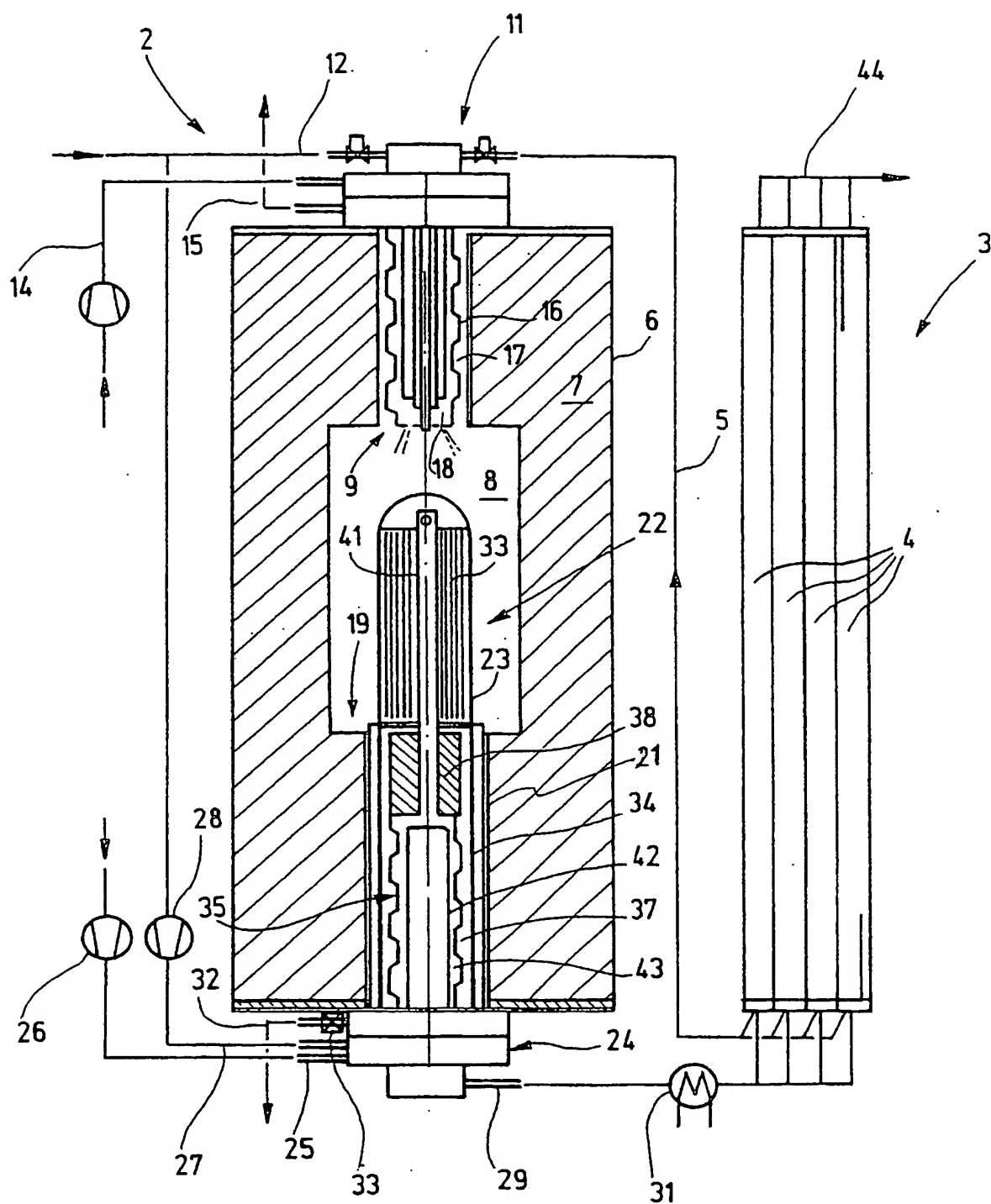


Fig.1.

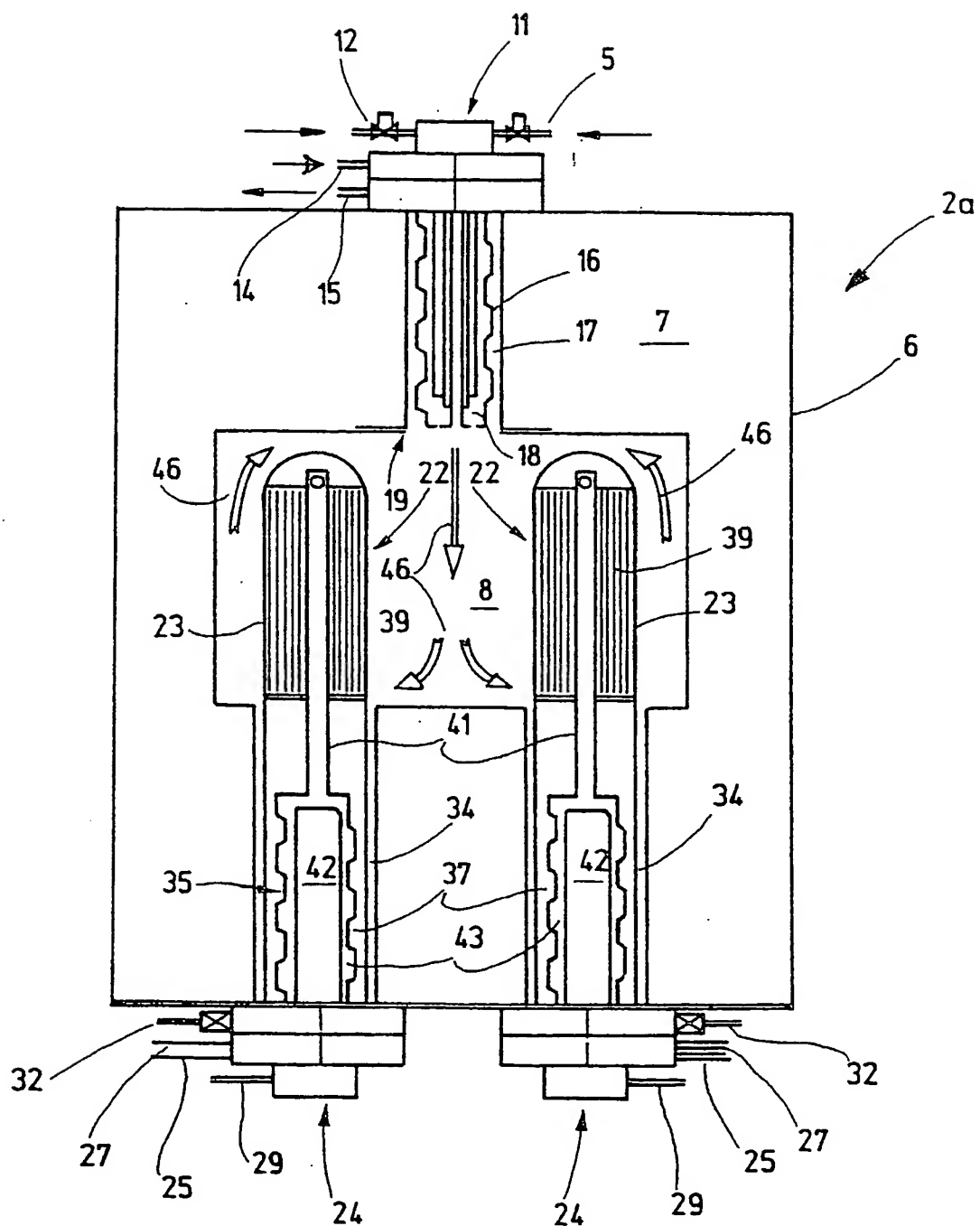


Fig.2

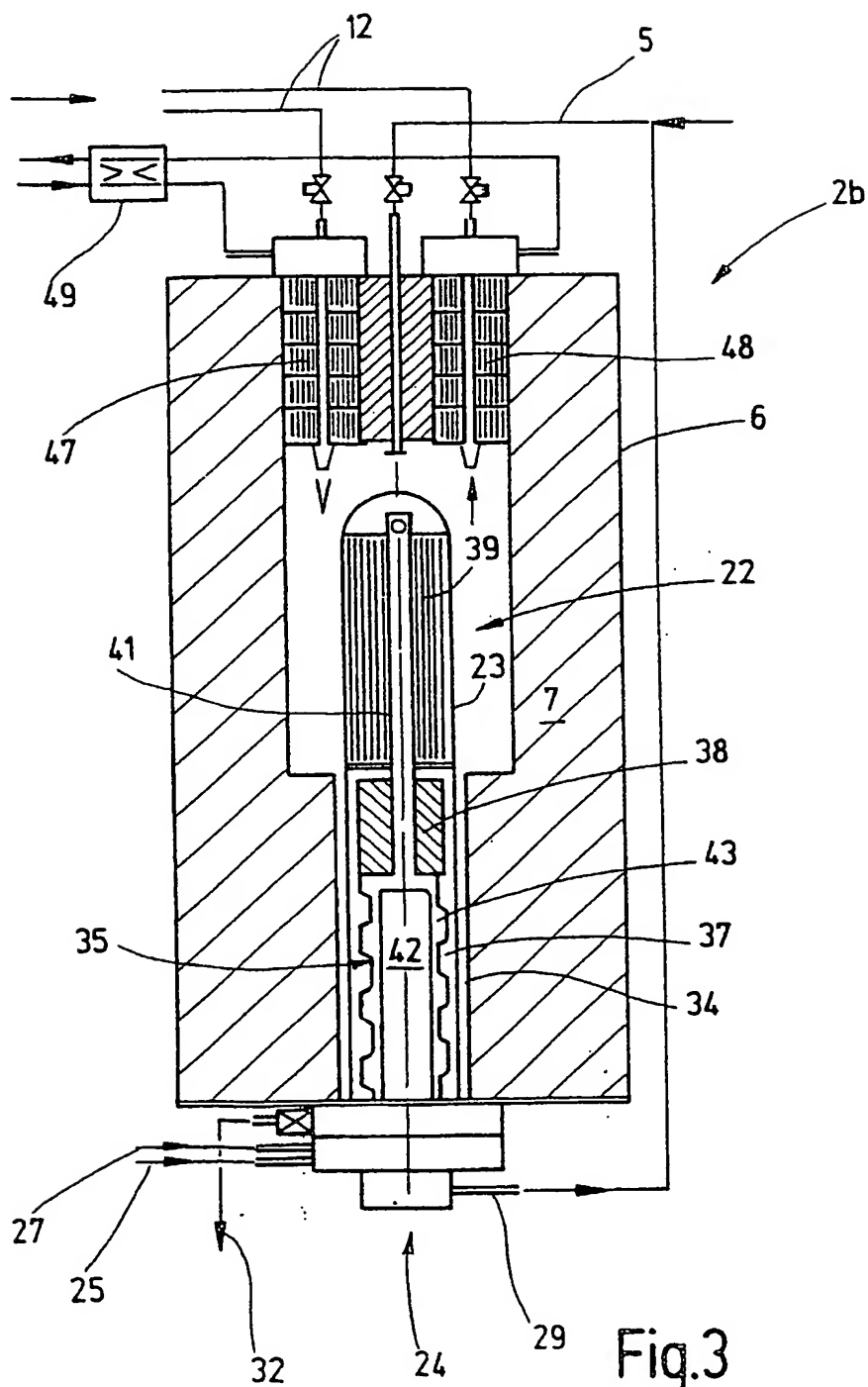
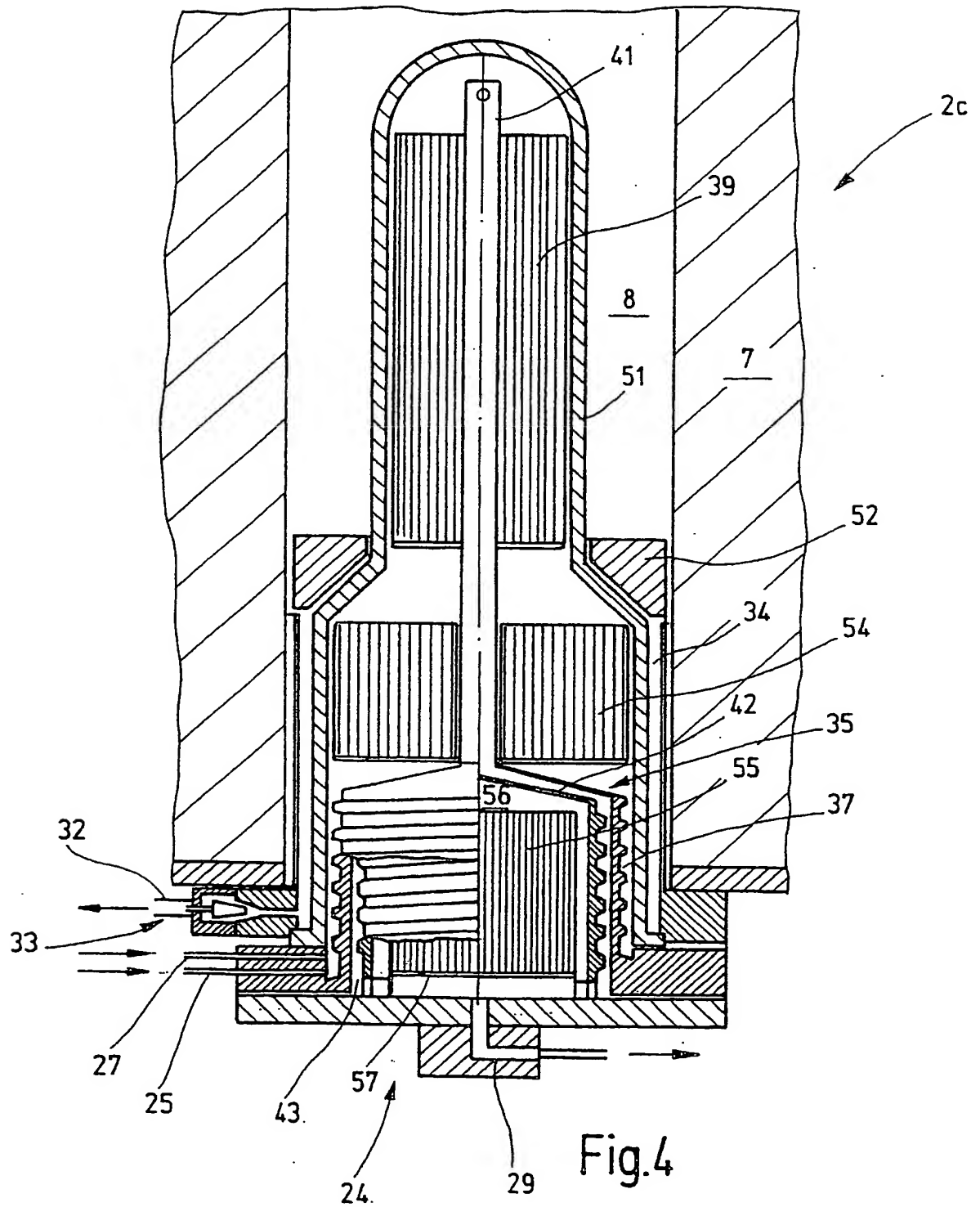
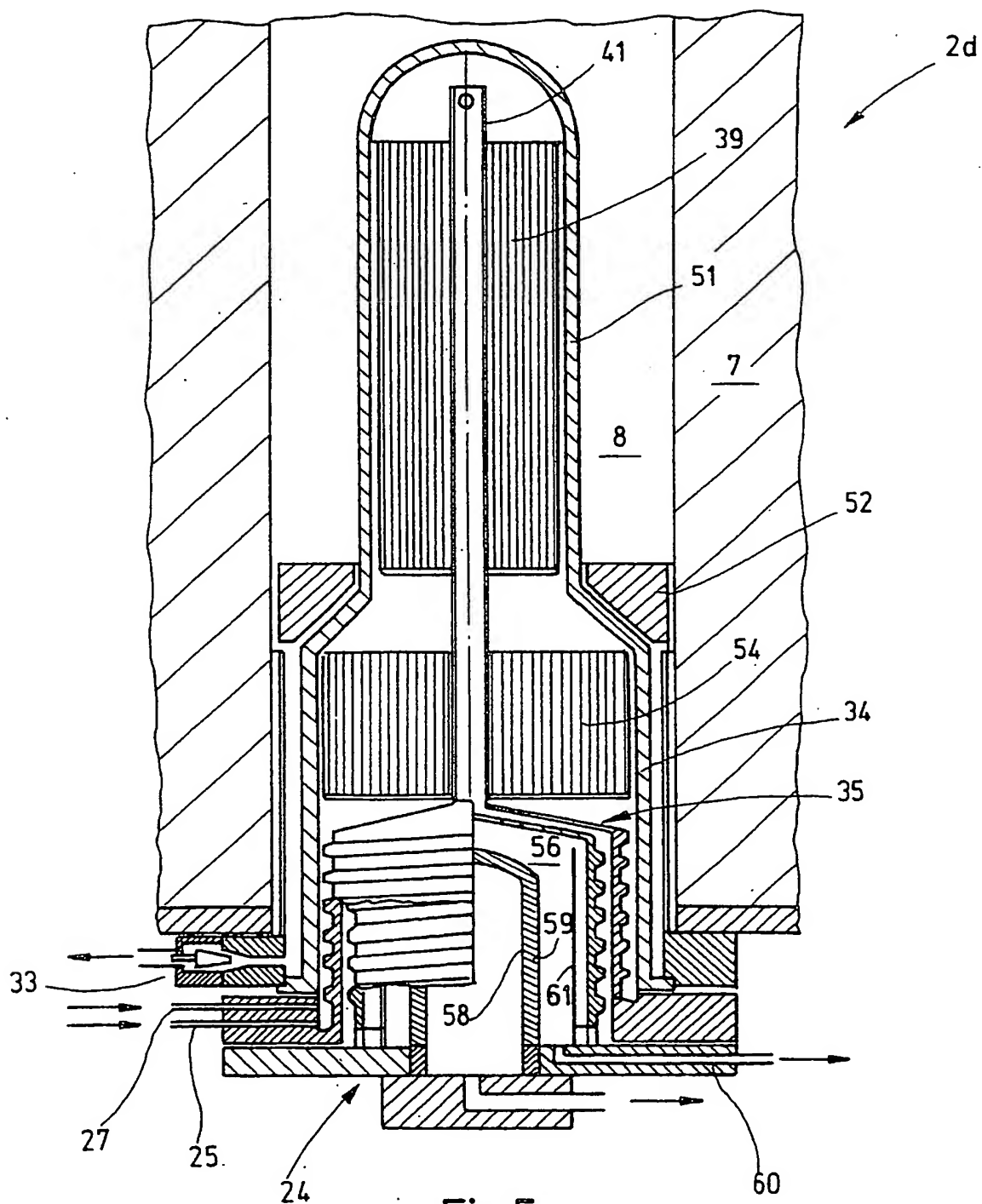
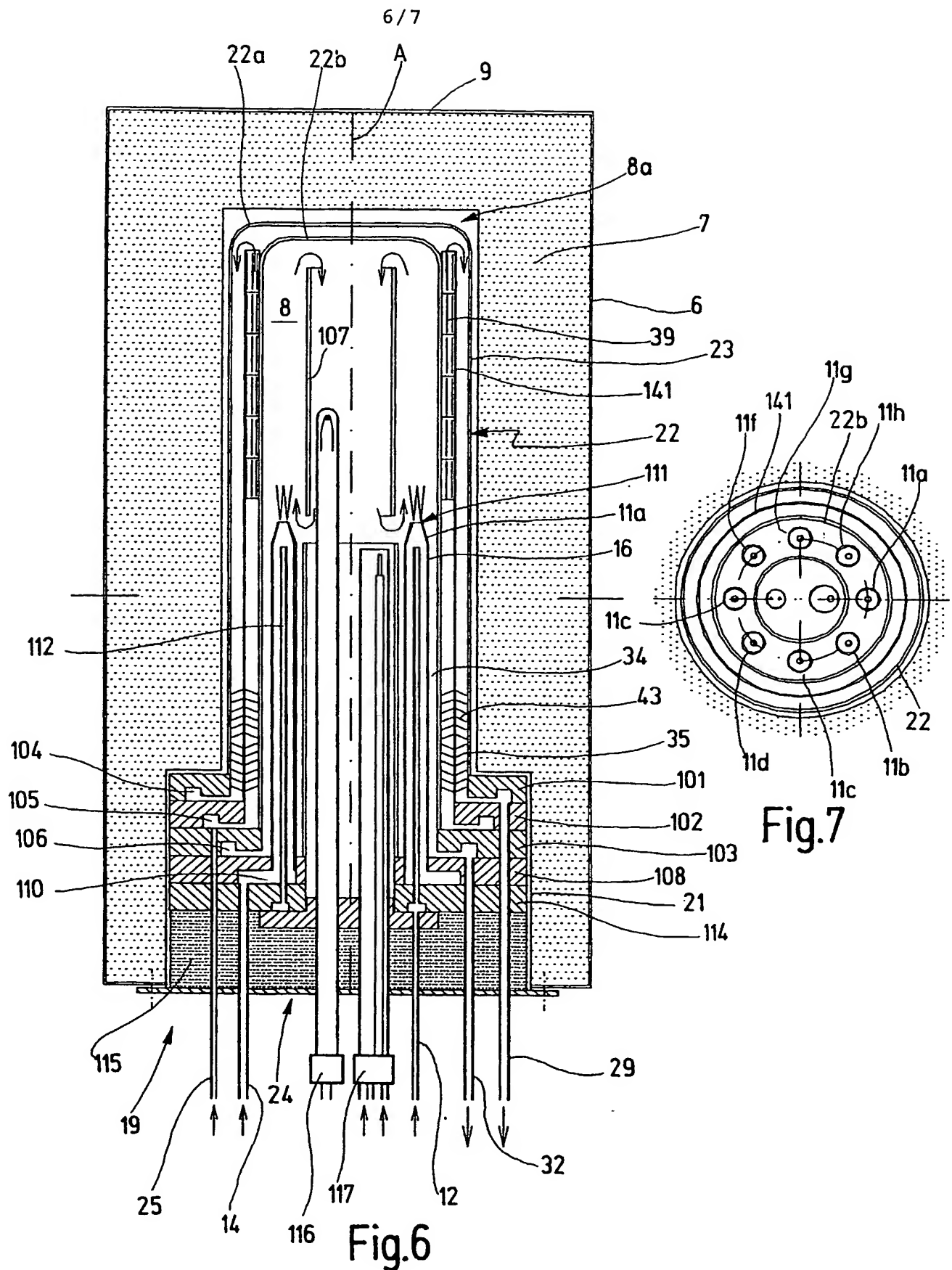
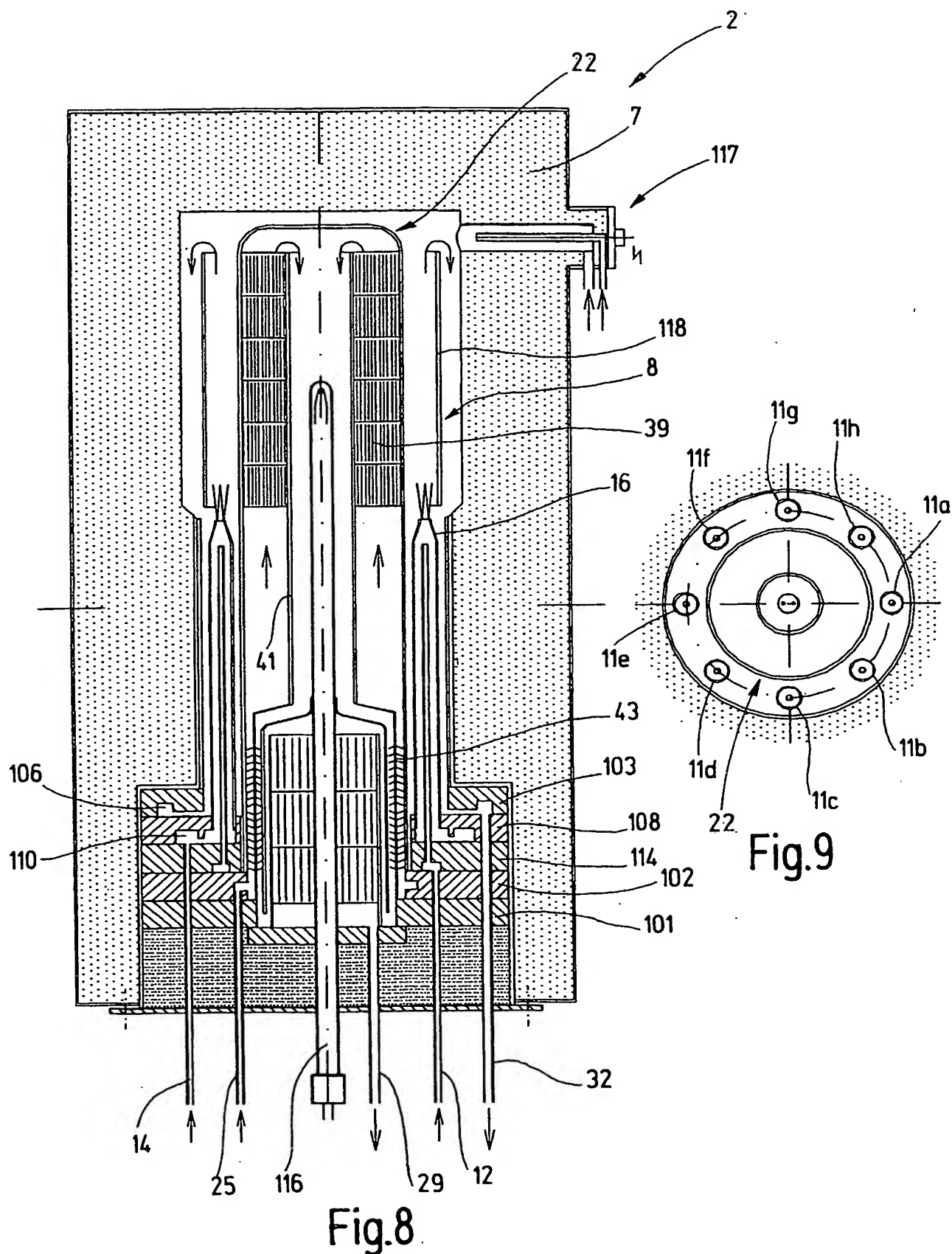


Fig.3









INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No

PCT/DE 02/01285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B3/38 C01B3/48 C01B3/50 C01B3/56 B01J19/24
B01J8/06 B01J8/04 C01B3/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | WO 00 22690 A (NORTHWEST POWER SYS LLC ;PLEDGER WILLIAM A (US); EDLUND DAVID J (U) 20 April 2000 (2000-04-20) page 9, line 4 - line 19; figure 3 --- | 1-14 |
| X | US 4 861 348 A (SAKAGUCHI SEIICHIRO ET AL) 29 August 1989 (1989-08-29) the whole document --- | 1-12 |
| X | EP 0 435 642 A (TOKYO ELECTRIC POWER CO ;KOBE STEEL LTD (JP)) 3 July 1991 (1991-07-03) figure 3A --- | 1,3-7 |
| X | GB 2 247 414 A (TOYO ENGINEERING CORP) 4 March 1992 (1992-03-04) page 10, line 4 -page 16, line 8; figure 1 --- -/-- | 1,4-7, 11-13 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 September 2002

Date of mailing of the international search report

01/10/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No

PCT/DE 02/01285

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | GB 2 153 382 A (FLUOR CORP) 21 August 1985 (1985-08-21) the whole document --- | 1,13 |
| X | EP 1 048 343 A (TOYO ENGINEERING CORP) 2 November 2000 (2000-11-02) figure 3 --- | 1,13 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 037 (C-041), 29 March 1979 (1979-03-29) & JP 54 011902 A (TOYOTA MOTOR CORP; OTHERS: 01), 29 January 1979 (1979-01-29) abstract; figure 2 ----- | 1,13 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/01285

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 0022690 | A | 20-04-2000 | US 6376113 B1 | 23-04-2002 |
| | | | US 6221117 B1 | 24-04-2001 |
| | | | AU 1084999 A | 03-05-1999 |
| | | | AU 745858 B2 | 11-04-2002 |
| | | | AU 3560699 A | 01-05-2000 |
| | | | BR 9806317 A | 14-03-2000 |
| | | | BR 9914560 A | 26-06-2001 |
| | | | EP 0951529 A1 | 27-10-1999 |
| | | | EP 1138096 A1 | 04-10-2001 |
| | | | JP 2000510526 T | 15-08-2000 |
| | | | WO 0022690 A1 | 20-04-2000 |
| | | | US 2002119353 A1 | 29-08-2002 |
| US 4861348 | A | 29-08-1989 | JP 2528836 B2 | 28-08-1996 |
| | | | JP 63093343 A | 23-04-1988 |
| | | | JP 1951499 C | 28-07-1995 |
| | | | JP 6079664 B | 12-10-1994 |
| | | | JP 63126539 A | 30-05-1988 |
| | | | US 4935037 A | 19-06-1990 |
| EP 0435642 | A | 03-07-1991 | JP 3232703 A | 16-10-1991 |
| | | | DE 69004943 D1 | 13-01-1994 |
| | | | DE 69004943 T2 | 05-05-1994 |
| | | | EP 0435642 A2 | 03-07-1991 |
| | | | US 5226928 A | 13-07-1993 |
| GB 2247414 | A | 04-03-1992 | JP 4108533 A | 09-04-1992 |
| | | | DE 4128423 A1 | 05-03-1992 |
| | | | US 5199961 A | 06-04-1993 |
| GB 2153382 | A | 21-08-1985 | US 4666680 A | 19-05-1987 |
| | | | AT 392628 B | 10-05-1991 |
| | | | AT 24185 A | 15-10-1990 |
| | | | AU 576214 B2 | 18-08-1988 |
| | | | AU 3813585 A | 08-08-1985 |
| | | | BR 8500393 A | 10-09-1985 |
| | | | CA 1327271 A1 | 01-03-1994 |
| | | | DK 38385 A | 31-07-1985 |
| | | | IN 163324 A1 | 10-09-1988 |
| | | | JP 1811576 C | 27-12-1993 |
| | | | JP 5022641 B | 30-03-1993 |
| | | | JP 60186401 A | 21-09-1985 |
| | | | NL 8500238 A ,B, | 16-08-1985 |
| | | | NO 850329 A ,B, | 31-07-1985 |
| | | | NZ 210933 A | 31-07-1987 |
| | | | SU 1713420 A3 | 15-02-1992 |
| | | | ZA 8500527 A | 06-04-1995 |
| EP 1048343 | A | 02-11-2000 | JP 2001009264 A | 16-01-2001 |
| | | | EP 1048343 A2 | 02-11-2000 |
| JP 54011902 | A | 29-01-1979 | NONE | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/01285

| | | |
|--|---|---|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C01B3/38 C01B3/48 C01B3/50 C01B3/56 B01J19/24 B01J8/06 B01J8/04 C01B3/32 | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C01B B01J | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, EPO-Internal, PAJ | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | WO 00 22690 A (NORTHWEST POWER SYS LLC ;PLEDGER WILLIAM A (US); EDLUND DAVID J (U) 20. April 2000 (2000-04-20) Seite 9, Zeile 4 - Zeile 19; Abbildung 3 --- | 1-14 |
| X | US 4 861 348 A (SAKAGUCHI SEIICHIRO ET AL) 29. August 1989 (1989-08-29) das ganze Dokument --- | 1-12 |
| X | EP 0 435 642 A (TOKYO ELECTRIC POWER CO ;KOBE STEEL LTD (JP)) 3. Juli 1991 (1991-07-03) Abbildung 3A --- | 1,3-7 |
| X | GB 2 247 414 A (TOYO ENGINEERING CORP) 4. März 1992 (1992-03-04) Seite 10, Zeile 4 -Seite 16, Zeile 8; Abbildung 1 --- -/- | 1,4-7, 11-13 |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div> | | |
| <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div> | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 24. September 2002 | | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 01/10/2002 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter Van der Poel, W |

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | GB 2 153 382 A (FLUOR CORP) 21. August 1985 (1985-08-21) das ganze Dokument ---- | 1,13 |
| X | EP 1 048 343 A (TOYO ENGINEERING CORP) 2. November 2000 (2000-11-02) Abbildung 3 ---- | 1,13 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 037 (C-041), 29. März 1979 (1979-03-29) & JP 54 011902 A (TOYOTA MOTOR CORP;OTHERS: 01), 29. Januar 1979 (1979-01-29) Zusammenfassung; Abbildung 2 ----- | 1,13 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/01285

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 0022690 | A | 20-04-2000 | US 6376113 B1 23-04-2002 |
| | | | US 6221117 B1 24-04-2001 |
| | | | AU 1084999 A 03-05-1999 |
| | | | AU 745858 B2 11-04-2002 |
| | | | AU 3560699 A 01-05-2000 |
| | | | BR 9806317 A 14-03-2000 |
| | | | BR 9914560 A 26-06-2001 |
| | | | EP 0951529 A1 27-10-1999 |
| | | | EP 1138096 A1 04-10-2001 |
| | | | JP 2000510526 T 15-08-2000 |
| | | | WO 0022690 A1 20-04-2000 |
| | | | US 2002119353 A1 29-08-2002 |
| US 4861348 | A | 29-08-1989 | JP 2528836 B2 28-08-1996 |
| | | | JP 63093343 A 23-04-1988 |
| | | | JP 1951499 C 28-07-1995 |
| | | | JP 6079664 B 12-10-1994 |
| | | | JP 63126539 A 30-05-1988 |
| | | | US 4935037 A 19-06-1990 |
| EP 0435642 | A | 03-07-1991 | JP 3232703 A 16-10-1991 |
| | | | DE 69004943 D1 13-01-1994 |
| | | | DE 69004943 T2 05-05-1994 |
| | | | EP 0435642 A2 03-07-1991 |
| | | | US 5226928 A 13-07-1993 |
| GB 2247414 | A | 04-03-1992 | JP 4108533 A 09-04-1992 |
| | | | DE 4128423 A1 05-03-1992 |
| | | | US 5199961 A 06-04-1993 |
| GB 2153382 | A | 21-08-1985 | US 4666680 A 19-05-1987 |
| | | | AT 392628 B 10-05-1991 |
| | | | AT 24185 A 15-10-1990 |
| | | | AU 576214 B2 18-08-1988 |
| | | | AU 3813585 A 08-08-1985 |
| | | | BR 8500393 A 10-09-1985 |
| | | | CA 1327271 A1 01-03-1994 |
| | | | DK 38385 A 31-07-1985 |
| | | | IN 163324 A1 10-09-1988 |
| | | | JP 1811576 C 27-12-1993 |
| | | | JP 5022641 B 30-03-1993 |
| | | | JP 60186401 A 21-09-1985 |
| | | | NL 8500238 A ,B, 16-08-1985 |
| | | | NO 850329 A ,B, 31-07-1985 |
| | | | NZ 210933 A 31-07-1987 |
| | | | SU 1713420 A3 15-02-1992 |
| | | | ZA 8500527 A 06-04-1995 |
| EP 1048343 | A | 02-11-2000 | JP 2001009264 A 16-01-2001 |
| | | | EP 1048343 A2 02-11-2000 |
| JP 54011902 | A | 29-01-1979 | KEINE |

THIS PAGE BLANK (USPTO)